



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94117825.0

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1995年8月16日

C08G 73/10

分案原申请号 90103908.X

[22]申请日 90.3.31

[30]优先权

[32]89.3.31 [33]JP[31]80758/89

[71]申请人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 菅广次郎 金子勇雄

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

C09K 3/10 B32B 5/28

说明书页数:

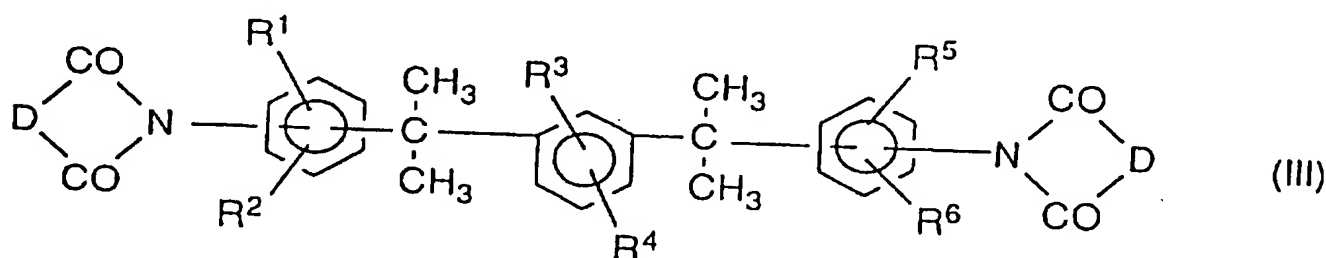
附图页数:

[54]发明名称 酰亚胺聚合物作为叠层制品和密封物的应用

[57]摘要

本发明涉及含特定双马来酰亚胺和二胺组分(以特定摩尔比)的新颖的酰亚胺聚合物的应用,所述聚合物具有改进的介电性能,耐热性和粘接强度。使用该聚合物制成预浸料坯,用该料坯可制造用于多层印刷电路板的叠层制品。由该聚合物还可得到半导体外壳的密封物。

1. 一种酰亚胺聚合物作为叠层制品的应用, 其中, 所述酰亚胺聚合物的数均分子量为600- 1000, 它主要由一种或多种双马来酰亚胺组分和一种或多种二胺组分按下述比例组成, 双马来酰亚胺组分对二胺组分的摩尔比为1.0至5.0, 其中, 所述双马来酰亚胺组分的化学式(III)如下,

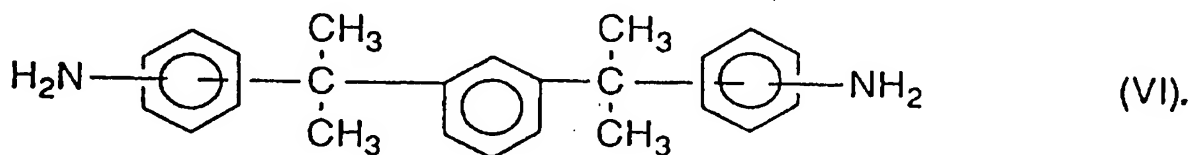


式中,

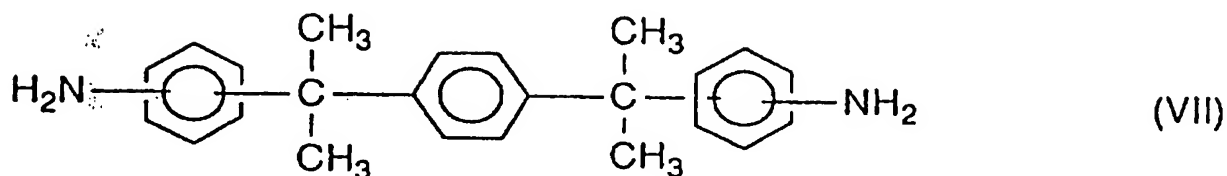
D是含碳- 碳双键的二价基团,

R^1 至 R^6 各自独立地选自氢原子、 C_{1-5} 的烷基和卤原子;

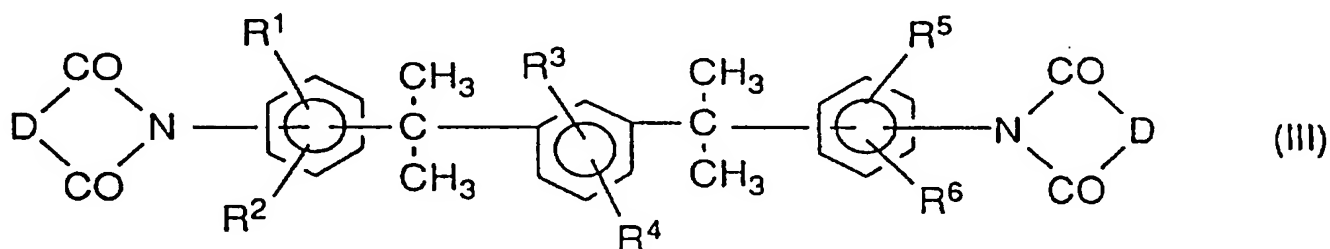
所述二胺组分为 α 、 α' - 双(4- 亚氨基苯基)- 间二异丙基苯, 其化学式(VI)如下,



或为 α 、 α' -双(4-亚氨基苯基)-对二异丙基苯,其化学式为(VII),



2. 一种酰亚胺聚合物作为密封物的应用,其中,所述酰亚胺聚合物的数均分子量为600-1000,它主要由一种或多种双马来酰亚胺组分和一种或多种二胺组分按下述比例组成,双马来酰亚胺组分对二胺组分的摩尔比为1.0至5.0,其中,所述双马来酰亚胺组分的化学式(III)如下,

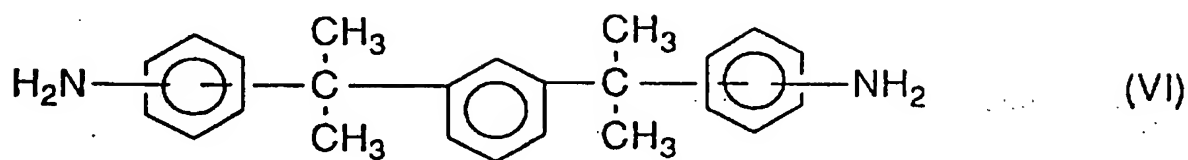


式中,

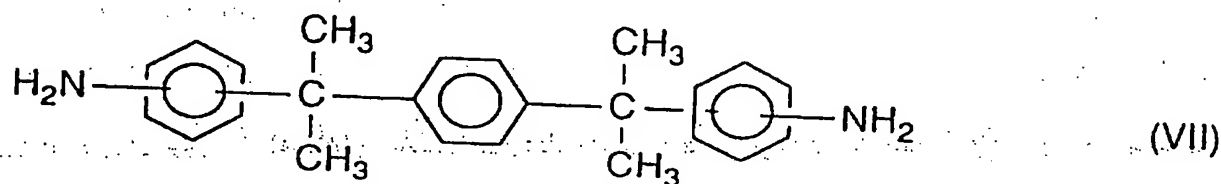
D是含碳-碳双键的二价基团,

R^1 至 R^6 各自独立地选自氢原子、 C_{1-5} 的烷基和卤原子;

所述二胺组分为 α 、 α' -双(4-亚氨基苯基)-间二异丙基苯, 其化学式(VI)如下,



为 α 、 α' -双(4-亚氨基苯基)-对二异丙基苯, 其化学式(VII)如下,



酰亚胺聚合物作为叠层制品和密封物的应用

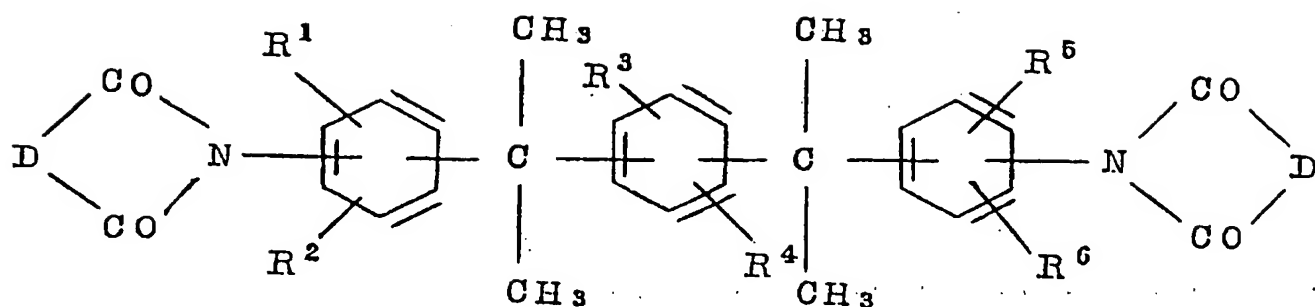
本发明涉及的酰亚胺预聚物，在固化后显示出改进的耐热性能、电性能和粘接强度。本发明是关于酰亚胺聚合物的应用。它们适于用作叠层制品，如多层印刷电路板和集成电路板，以及半导体外壳的密封物。

包含 N, N' — 4, 4' — 二苯基甲烷双马来酰亚胺和二氨基二苯基甲烷的酰亚胺预聚物在现有技术中是众所周知的，如市售的有 Kerimide (Nippon Polyimide K. K.)。由于该树脂的可模塑性、加工性和耐热性能，已在多层印刷电路板等中找到了一些应用。但是，对于使用该树脂的玻璃布层压板，由于其抗脱层性和铜箔剥离强度较低，所以可能限制了他们的用途。此外，为了满足近年来计算机操作速度的增加和更高的线路密度的要求，强烈地需要具有改进了电性能、特有的低介电常数的树脂。

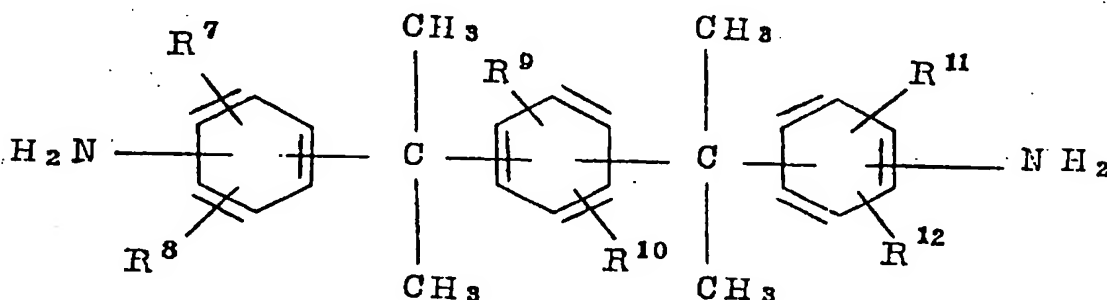
本发明的目的是提供一种新颖的、改进的酰亚胺预聚物，固化后该预聚物具有改进的电性能，它适用于多层印刷电路板，用作密封剂、封闭剂、模塑剂、铸塑剂或封装剂。

本发明的另一个目的是提供一种制备酰亚胺预聚物的方法以及该预聚物的用途。

本发明的第一种形式是提供了含双马来酰亚胺组份和二胺组份的酰亚胺预聚物；双马来酰亚胺组份和二胺组份的摩尔比为 1.0 至 50.0。双马来酰亚胺组份具有结构式 (I)：



其中 D 是含碳—碳双键的二价基团， R^1 至 R^6 分别选自氢原子，含 1 至 5 个碳原子的烷基和卤原子。二胺组份具有结构式 (II)：



其中 R^7 至 R^{12} 分别选自氢原子，含 C₁—5 的烷基和卤原子。

本发明的第二种形式是提供制备酰亚胺预聚物的方法，该方法包括结构式 (I) 的双马来酰亚胺组份和结构式 (II) 的二胺组份进行加热反应的步骤，结构式 (I) 和 (II) 均为上文所定义的。

本发明的第三种形式是制备叠层制品的方法，包含如下步骤：

将如上规定的酰亚胺预聚物溶于惰性溶剂，形成树脂液，

用该树脂液浸渍加强纤维，

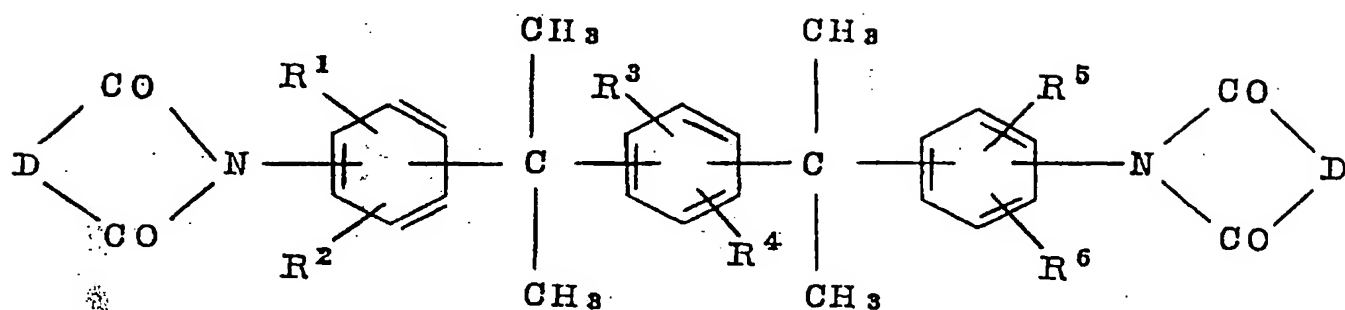
将浸渍后的纤维干燥，形成预浸料坯，

将预浸料坯叠置，

在加热加压的条件下将预浸料坯叠层压塑。

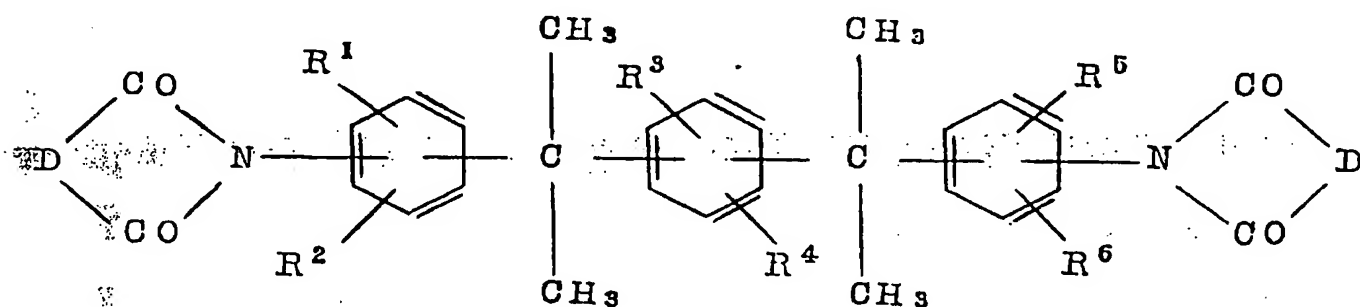
本发明的第四种形式是主要含有如上规定的酰亚胺预聚物的密封组合物。

双马来酰亚胺组份最好是结构式(Ⅲ)：

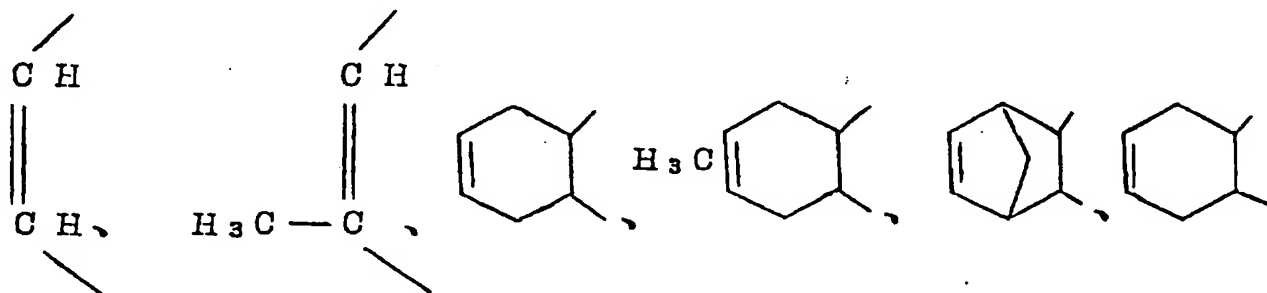


其中D和R¹至R⁶均如前所述。

本发明的新颖的酰亚胺预聚物至少含结构式(Ⅰ)的双马来酰亚胺组份的单元和结构式(Ⅱ)的二胺组份的单元。在此使用的双马来酰亚胺组份具有结构式(Ⅰ)：



其中D是含碳—碳双键的二价基团，R¹至R⁶分别选自氢原子，含C₁—₅的烷基和卤原子。由D表示的二价基团的一些说明性的非限定性例子如下：



取代基 R^1 至 R^6 分别选自氢原子, 含 C_{1-5} 的烷基和卤原子, 它们可以相同或不同。含 C_{1-5} 的烷基包括甲基, 乙基和异丙基。卤原子包括 Br、Cl 和 F。

结构式 (I) 的双马来酰亚胺的一些说明性的非限定性例子包括:

α, α' 一双 (N—4—马来亚氨基苯基) 一间—二异丙苯,

α, α' 一双 (N—4—马来亚氨基苯基) 一对—二异丙苯,

α, α' 一双 (N—4—马来亚氨基—3—甲苯基) 一对—二异丙苯,

α, α' 一双 (N—4—马来亚氨基—3—甲苯基) 一间—二异丙苯,

α, α' 一双 (N—4—马来亚氨基—3, 5—二溴苯基) 一间—二异丙苯,

α, α' 一双 (N—4—马来亚氨基—3, 5—二溴苯基) 一对—二异丙苯,

α, α' 一双 (N—4—马来亚氨基苯基) —1, 3—二异丙基—5—甲苯,

α, α' 一双 (N—4—马来亚氨基—3, 5—二溴苯基) —1, 3—二异丙基—5—甲苯,

α, α' 一双 (N—4—柠康亚氨基苯基) 一间—二异丙苯, 和

α, α' 一双 (N—4—柠康亚氨基苯基) 一对—二异丙苯。它们的两种或多种的混合物也是有用的。在这些例子中优选的是:

α, α' 一双 (N—4—马来亚氨基苯基) 一间—二异丙苯,

α, α' 一双 (N—4—马来亚氨基苯基) 一对—二异丙苯,

α, α' 一双 (N—4—马来亚氨基—3—甲苯基) 一对—二异

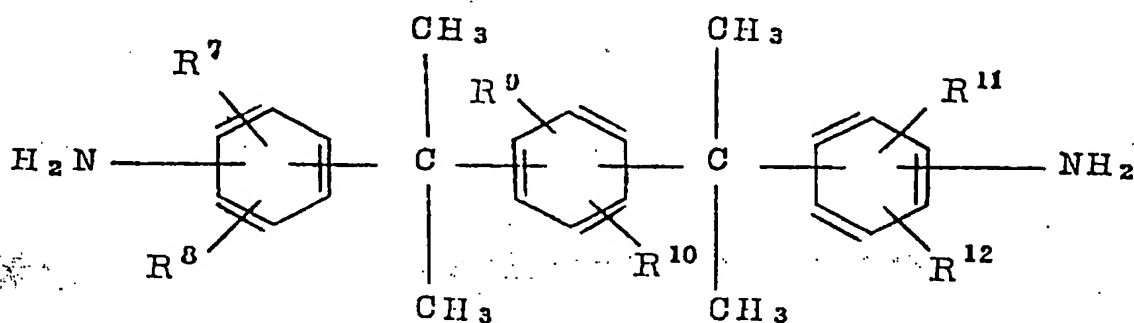
丙苯,

α, α' — 双 (N — 4 — 马来亚氨基 — 3 — 甲苯基) — 间 — 二异丙苯,

α, α' — 双 (N — 4 — 马来亚氨基 — 3, 5 — 二溴苯基) — 间 — 二异丙苯,

和 α, α' — 双 (N — 4 — 马来亚氨基 — 3, 5 — 二溴苯基) — 对 — 二异丙苯。

在此使用的二胺组份具有结构式 (II):



取代基 R^7 至 R^{12} 分别选自氢原子, 含 C₁ — ₅ 的烷基和卤原子, 它们可以是相同的或不同的。含 C₁ — ₅ 的烷基包括甲基, 乙基和异丙基。卤原子包括 Br、Cl 和 I。

结构式 (II) 的二胺的说明性的非限定性例子包括:

α, α' — 双 (4 — 氨基苯基) — 间 — 二异丙苯,

α, α' — 双 (4 — 氨基苯基) — 对 — 二异丙苯,

α, α' — 双 (4 — 氨基 — 3, 5 — 二溴苯基) — 间 — 二异丙苯,

α, α' — 双 (4 — 氨基 — 3 — 甲苯基) — 间 — 二异丙苯,

α, α' — 双 (4 — 氨基 — 3 — 甲苯基) — 对 — 二异丙苯,

α, α' — 双 (4 — 氨基苯基) — 1, 3 — 二异丙基 — 5 — 甲苯,

和

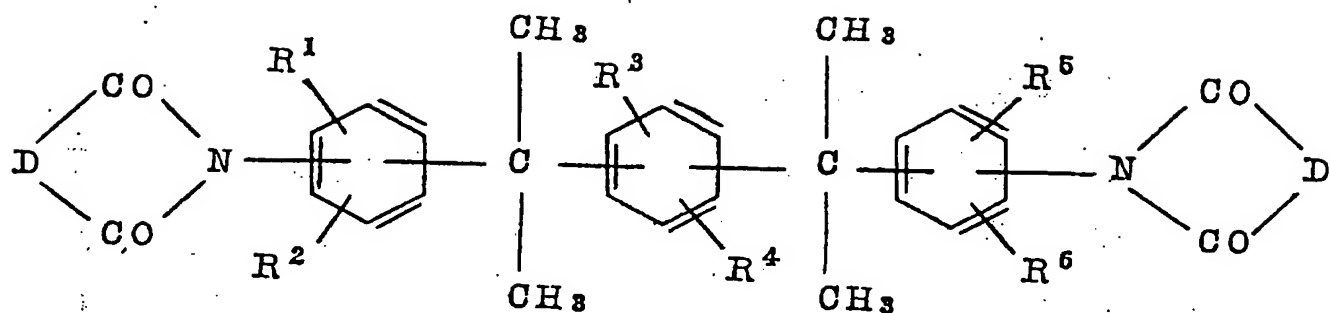
α , α' — 双(4-氨基-3, 5-二溴苯基) — 1, 3-二异丙苯。它们的两种或多种的混合物也是有用的。在这些例子中优选的是, α , α' — 双(4-氨基苯基) — 间-二异丙苯和 α , α' — 双(4-氨基苯基) — 对-二异丙苯。

结构式(I)的双马来酰亚胺组份和结构式(II)的二胺组份是这样混合的, 结构式(I)的双马来酰亚胺组份与结构式(II)的二胺组份的摩尔比为1.0至50.0。根据酰亚胺预聚物的预定用途, 可在该范围内选择合适的摩尔比。(I)/(II)的摩尔比最好从1/1至10/1。因为通过加热固化酰亚胺预聚物得到的固化产品有很高的耐热性能(由玻璃化转化温度(T_g)和热分解温度所证明), 因此, (I)/(II)的摩尔比优选为1/1至5/1; 更优选为1.5/1至3.5/1; 最优选为2.5/1至3.5/1。该固化产品还显示出很高的粘接强度、铜箔剥离强度和脱层强度, 以及很低的介电常数, 这些都是用作密封组合物和用于铜面叠层制品中所要求的性能。

通常, 本发明的预聚物的数均分子量(M_n)为约550至约1500, 最好是从约600至约1000; 重均分子量(M_w)为约700至约3500, 最好是从约800至约3000。

在本发明的酰亚胺预聚物中, 结构式(I)的双马来酰亚胺组份中那些为结构式(III)的(同)二异丙苯双马来酰亚胺是优选的, 这是因为由此所制得的固化树脂产品具有很低的介电常数。

结构式(III):



在结构式(Ⅲ)中, D是含碳—碳双键的二价基团, R^1 至 R^6 分别选自氢原子, 含 C_{1-5} 的烷基和卤原子。取代基 D 和 R^1 至 R^6 如前述结构式(Ⅰ)所述。

结构式(Ⅲ)的双马来酰亚胺的一些说明性的非限定性例子包括:

α, α' —双(N—4—马来亚氨基苯基)—间—二异丙苯,

α, α' —双(N—4—马来亚氨基—3—甲苯基)—间—二异丙苯,

α, α' —双(N—4—马来亚氨基—3, 5—二溴苯基)—间—二异丙苯,

α, α' —双(N—4—马来亚氨基苯基)—1, 3—二异丙苯—5—甲苯,

α, α' —双(N—4—马来亚氨基—3, 5—二溴苯基)—1, 3—二异丙基—5—甲苯,

和 α, α' —双(N—4—柠康亚氨基苯基)—间—二异丙苯。

它们的两种或多种的混合物也是有用的。在这些例子中优选的是,

α, α' —双(N—4—马来亚氨基苯基)—间—二异丙苯和 α, α' —双(N—4—马来亚氨基—3—甲苯基)—间—二异丙苯。

除双马来酰亚胺和二胺组份以外, 本发明的酰亚胺预聚物还可含有第三种组份, 该组份不改变预聚物的基本性质, 例如, 乙烯基单体,

如异氰酸三烯丙基酯、偏苯三酸三烯丙基酯、间或对一氨基异丙烯基苯、苯乙烯、烯丙基缩水甘油醚和甲基丙烯酸缩水甘油酯；类似于环氧化合物的活性单体，如乙二醇二缩水甘油醚。因此，本发明的预聚物可含有环氧树脂，活性橡胶组份，如胺封端的丁二烯丙烯腈橡胶（A T B N），羧基封端的丁二烯丙烯腈橡胶，以及环氧化的聚丁二烯橡胶，硅树脂，氟碳树脂，苯胺树脂，酚树脂等等。可掺入预聚物的这些第三组份的量以双马来酰亚胺和二胺组份的总量为基准为5至100%重量，最好为10至50%重量。

通过将结构式（I）的双马来酰亚胺化合物，结构式（II）的二胺化合物以及也可有或没有的其他组份混合，并使其在100℃至250℃的温度下反应几分钟至几小时，可制得本发明的酰亚胺预聚物。加热反应可以使用如二甲基甲酰胺和N-甲基吡咯烷酮的极性溶剂，以溶液的形式进行。

为了控制反应速率，如果需要的话可以使用催化剂，如游离基清除剂，阴离子聚合催化剂，游离基隔离剂和迈克尔加成反应加速剂。

游离基清除剂的例子包括稳定态游离基，如1，1-二苯基-2-苦基偕肼肼，1，3，5-三苯基偕肼肼，和2，6-二-叔丁基- α -(3，5-二-叔丁基-4-氧代-2，5-环己二烯-1-内鎗盐烯基-对-甲苯氧基)；酚衍生物，如氢醌，2，5-二-叔丁基氢醌，叔丁基邻苯二酚，叔丁基氢醌，和2，5-二-叔丁基-4-甲基苯酚；苯醌类，如，苯醌，2-甲基苯醌，和2-氯苯醌；亚硝基苯和其衍生物；硝基苯类，如硝基苯和间二硝基苯；硫；和多价金属盐，如三氯化铁；在这些例子中，优选氢醌，2，5-二-叔丁基氢醌和1，1-二苯基-2-苦基偕肼肼。以双马来酰亚胺

和二胺化合物的总重量为基准，游离基清除剂的用量可为 0.001 至 5 % 重量。

阴离子聚合催化剂的例子包括咪唑类，如 2-甲基咪唑，2-乙基-4-甲基咪唑，2-十一烷基咪唑，2-苯基咪唑，1-苄基-2-甲基咪唑和 1-氟乙基-2-乙基-4-甲基咪唑；叔胺类，如三乙胺和苄基二甲胺。咪唑类是优选的催化剂，其中最优选的为 2-苯基-4-甲基咪唑和 1-苄基-2-甲基咪唑。

游离基隔离剂的例子包括过氧化物，如氢过氧化枯烯，叔丁基氢过氧化物，二枯基过氧化物和二叔丁基过氧化物；偶氮化合物，如 α, α' -偶氮二异丁腈和偶氮双环己腈。

迈克尔加成反应加速剂的例子包括芳香单羧酸，如苯甲酸、邻-甲苯甲酸和它的异构体，邻-叔丁基苯甲酸和它的异构体，邻-氯苯甲酸和它的异构体，邻-二氯苯甲酸和它的异构体，邻-溴苯甲酸和它的异构体，邻-硝基苯甲酸和它的异构体，邻-羟基苯甲酸和它的异构体，邻-甲氧基苯甲酸和它的异构体，邻-硝基苯甲酸和它的异构体，以及邻-氨基苯甲酸和它的异构体；芳香二羧酸，如苯二甲酸和它的异构体；三羧酸，如偏苯三酸；芳香四羧酸，如 1, 2, 4, 5-苯四酸和二苯(甲)酮四羧酸；脂肪单羧酸，如甲酸、乙酸、丙酸、苯乙酸、硅酸、乙醇酸、乳酸和酒石酸；脂肪二羧酸，如丙二酸、丁二酸、戊二酸、马来酸和富马酸。还包括酸酐，如马来酸酐，四羟基苯二甲酸酐，四羟基甲基苯二甲酸酐，甲基降水片烯二酸酐，偏苯三酸酐，1, 2, 4, 5-苯四酸酐，和 3, 3', 4, 4'-二苯(甲)酮四羧酸酐。这些酸或酸酐的用量以结构式 (I) 和 (II) 的双马来酰亚胺和二胺化合物的总重量为基准可为 0.01 至 5.0 % 重量。

如此制得的本发明的预聚物可以各种形式使用。当以熔融态进行反应时，反应产物可以直接用来反应形成树脂液，或精细地分离成粉末后形成树脂液，或者溶解或悬浮于合适的溶剂或介质中后形成树脂液。当反应是以溶液状态进行时，不需除去溶剂，该反应产物可以以溶液形式或悬浮液形式用作树脂液。另一个方法是，除去溶剂，随后将该反应产物精细地分离成粉末状（该粉末本身就可以使用），或者再将该粉末溶于溶剂后，形成树脂液。在此所使用的溶剂通常是惰性的极性溶剂，如，N—二甲基甲酰胺和N—甲基吡咯烷酮。

在加压或不加压下通过将温度升至约180℃至约250℃维持约10分钟至约180分钟，可将本发明的预聚物固化。该固化产物是难熔的，也是不溶解的，并且是完全抗热应变的，吸湿性最小而且对化学品是稳定的，并具有优越的电性能。

如果需要的话，本发明的预聚物可以和润滑剂，脱模剂，偶联剂和无机或有机填料掺混。

润滑剂和脱模剂的例子包括，巴西棕榈蜡和蜂蜡，脂肪酸酯，如硬脂酸丁酯；脂肪酸酰胺类，如亚乙基双硬脂酰胺；脂肪酸，如硬脂酸和二十九酸，以及它们的金属盐；石油蜡，聚乙烯蜡，聚丙烯蜡和它们的氧化产物；聚硅氧烷液体，如聚甲基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷。偶联剂的例子包括， γ —缩水甘油氧代丙基甲氧基硅烷和N— β —（氨乙基）— γ —氨丙基三甲氧基硅烷。可以加至酰亚胺预聚物的润滑剂、脱模剂或偶联剂的用量，以预聚物的重量为基准为约0.1至5%重量。

有机或无机填料的例子包括，硅石粉，氧化铝粉，玻璃粉，云母，滑石，硫酸钡，二氧化钛，二硫化钼，铝粉，铁粉，铜粉和金属氢氧

化物，如氢氧化铝和氢氧化镁；空心球状的硅石，氧化铝，玻璃和酚树脂；加强纤维，如玻璃纤维，碳纤维，芳酰胺纤维，氧化铝纤维，碳化硅纤维，铝纤维和铜纤维。可以加至酰亚胺预聚物的有机或无机填料的用量，以预聚物重量为基准为约50至500%重量。

由于本发明预聚物的固化产品具有改进的电性能、耐热性能和很低的吸水性能，因此，该产品有利于用作叠层制品，如印刷电路板以及集成电路的密封组合物，粘接剂和绝缘树脂液。

将加强纤维片或加强纤维织物或多孔片材用本发明的预聚物溶液浸渍，随后进行干燥，形成浸渍料坯，可以制得叠层制品。例如，将玻璃纤维织布用含预聚物的树脂液浸渍，然后干燥，形成浸渍料坯，然后将适量如此制得的浸渍料坯叠置，并在180℃至250℃和10至40 Kg/cm²压力下热压约20至180分钟，便得到具有改进的电性能、耐热性能和很低吸水性的叠层制品。但是最好是在约200至250℃后固化几小时至约48小时后，再来制备叠层制品。

此外，酰亚胺预聚物还有利于用作集成电路片和大规模集成电路外壳等的密封组合物。根据该用途，密封组合物还可进一步含填料，如熔凝硅石，粘接剂，如硅烷偶联剂，模塑脱模剂，如蜡，和固化剂，如咪唑和过氧化物。

最好是将150至400重量份的填料、0.5至2重量份的模塑脱模剂、0.5至2重量份的粘接剂和0.5至2重量份的固化剂与100重量份的酰亚胺预聚物混合，制备密封组合物。

上述原材料最好是用辊炼机在100至140℃混合1至10分钟，然后用压铸装置等在180至200℃模塑2至10分钟，并在

180至200℃后固化5至24小时。

实施例

如下给出的本发明实施例只是对本发明进行说明，并不是对本发明进行限制。

落入本发明范围的和在本发明范围以外的预聚物均在下列条件下进行制备。通过将预聚物溶于溶剂中形成树脂液，再用该浸渍液浸渍纤维，然后进行干燥，形成浸渍料坯，并将这样的料坯和铜箔叠置，制备叠层制品。对叠层制品进行物理性能的测定。此外，固化的纯树脂 (plain resins) 和试验样品在下列条件下制备，随后，对它们进行物理性能的测定。

测定试验

(1) 铜箔剥离强度

根据 J I S (日本工业标准) C 6 4 8 1, 通过剥离铜箔测量铜箔剥离强度。

(2) 脱层强度

在与铜箔剥离条件相似的条件下，通过分离邻接的料坯层测量脱层强度。

(3) 玻璃化转变温度 (T_g)

使用测定器 (Seiko Electronic K. K. 制造的 TMA — 1 0 0 型)，以 1 0 ℃/分的速率对试样加热，来测量试样的 T_g 。

(4) 介电常数 (ϵ) 和介电损耗因数 ($\tan \delta$)

根据 J I S K 6 9 1 1, 以 1 M H z 的频率测量试验板 (如实施例 1 所述的固化的纯树脂) 的介电常数和介电损耗因数 ($\tan \delta$)。

(5) 挠曲强度

挠曲强度是根据 J I S K 6 9 1 1 进行测量的。

(6) 挠曲弹性模量

挠曲弹性模量是根据 J I S K 6 9 1 1 进行测量的。

(7) 体积电阻率

体积电阻率是根据 J I S K 6 9 1 1 在 2 1 °C 和 1 5 0 °C 的温度进行测量的。

(8) 吸水率

通过将试样浸渍在 1 2 5 °C 蒸馏水中 2 0 小时测量百分吸水率。

实施例 1

将 3 1 4 . 3 g α, α' — 双 (N — 4 — 马来亚氨基苯基) — 间 — 二异丙苯, 8 5 . 7 g α, α' — 双 (4 — 氨基苯基) — 对 — 二异丙苯和 4 0 0 g N — 甲基吡咯烷酮装入 1 升的烧瓶中。双马来酰亚胺与二胺的摩尔比为 2 . 5。反应是在 1 2 0 °C 进行 5 小时。该反应溶液形成了树脂液, 利用该树脂液浸渍玻璃纤维织布 (由 N I T T O B O S E K I K . K . 制造的), 并在 1 6 0 °C 干燥 9 分钟, 由此得到了含 3 8 % 重量树脂的料坯。将如此制得的 9 块料坯一层压一层地叠在一起, 并夹在两铜箔 (由 M I T S U I K I N Z O K U K O G Y O K . K . 制造的) 中间, 然后置于 2 0 0 °C 的压机中, 并在 1 0 K g / c m² 的压力下压塑 6 0 分钟, 由此得到了铜箔贴面的叠层制品。再将该制品在 2 0 0 °C 后固化 2 4 小时。

另外, 将树脂液在搅拌下倒入大量水中。沉淀的树脂通过过滤收集。在真空干燥机中在 6 0 °C 将树脂干燥 8 小时, 然后在 8 0 °C 干燥 8 小时, 随后在 2 0 0 °C 的压机中将树脂压塑 6 0 分钟, 由此得到

2 mm 厚的板，该板在 200 °C 后固化 24 小时。这就是特指的固化的纯树脂。

实施例 2

重复实施例 1 的步骤，所不同的是用 α, α' — 双(N—4 —马来亚氨基苯基) — 对 — 二异丙苯代替 α, α' — 双(N—4 —马来亚氨基苯基) — 间 — 二异丙苯。

实施例 3

重复实施例 1 的步骤，所不同的是用 α, α' — 双(4 —氨基苯基) — 间 — 二异丙苯代替 α, α' — 双(4 —氨基苯基) — 对 — 二异丙苯；反应是在 120 °C 的 N—甲基吡咯烷酮溶液中进行 5 小时，随后将 1.2 g 1—苄基—2—甲基咪唑加至反应溶液中。

比较例 1

将 327.6 g N, N' — 4, 4' — 二苯基甲烷双马来酰亚胺, 72.4 g 4, 4' — 二氨基二苯基甲烷和 400 g N—甲基吡咯烷酮装入 1 升的烧瓶中。双马来酰亚胺与二胺的摩尔比为 2.5。随后，按照实施例 1 的步骤，制备玻璃纤维织布叠层制品和树脂板。

实施例 4

将 314.3 g α, α' — 双(N—4 —马来亚氨基苯基) — 间 — 二异丙苯装入 1 升的烧瓶中，并置于 160 °C 的油浴中，使装入物熔融。在搅拌下，将 85.7 g α, α' — 双(4 —氨基苯基) — 对 — 二异丙苯加至熔融装入物中，添加时间约为 1 分钟(摩尔比 = 2.5)。自开始加 α, α' — 双(4 —氨基苯基) — 对 — 二异丙苯持续搅拌 1 小时后，将预聚物倾入一个容器中。在取出预聚物前，紧接着将 1.2 g 在 5 g 甲苯中的 1—苄基—2—甲基咪唑加入，由此

得到载有固化加速剂的预聚物。

将预聚物冷却，精细分离，随后溶于 N—甲基吡咯烷酮，以制备含树脂浓度为 50 % 重量的树脂液。

将玻璃纤维织布用树脂液浸渍，并在 160 °C 干燥 9 分钟，得到浸渍料坯。将如此制得的 9 块料坯一层压一层地叠置，并夹在铜箔中间。随后置于 200 °C 的压机中，在 10 Kg / cm² 的压力下压塑 60 分钟，由此得到了铜贴面的叠层制品。再将该制品在 200 °C 后固化 24 小时。

另外，将预聚物在 170 °C 的烘箱中加热 30 分钟，以促进反应，从烧瓶中将预聚物取出，冷却并精细分离。随后在 200 °C 的压机中，将预聚物压塑 60 分钟，得到了 2 mm 厚的板。再将该板在 200 °C 的烘箱中后固化 24 小时。特指的固化纯树脂的该板用于介电常数的测量。

实施例 5

根据与实施例 1 中相同的步骤合成预聚物，所不同的是用 α ， α' —双(4—氨基苯基)—间—二异丙苯代替 α ， α' —双(4—氨基苯基)—对—二异丙苯。铜贴面叠层制品和树脂板是由该预聚物用实施例 4 的步骤制备的。

实施例 6

将 325.9 g α ， α' —双(N—4—马来亚氨基苯基)—间—二异丙苯装入烧瓶中，并将烧瓶浸入 160 °C 的油浴中使装入物熔融。铜箔贴面的叠层制品和固化的纯树脂用与实施例 4 相同的方法制备，所不同的是在搅拌下逐渐地将 74.1 g α ， α' —双(4—氨基苯基)—对—二异丙苯加至熔融的双马来酰亚胺中，添加时间

约2分钟。双马来酰亚胺与二胺的摩尔比为3:0。

实施例7

用与实施例6相同的方法制备预聚物，所不同的是用 α, α' —双(4—氨基苯基)—间—二异丙苯代替 α, α' —双(4—氨基苯基)—对—二异丙苯。模制品是由该预聚物，用与实施例6相同的方法制得的。

实施例1至7和比较例1的产品的测定结果列于表1中。

表 1

	E ₁	E ₂	E ₃	CE ₁	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇
铜箔剥离强度, Kg/cm	1.6	1.6	1.8	1.2	1.6	1.6	1.6	1.6
脱层强度, Kg/cm	1.7	1.5	1.8	0.9	1.7	1.7	1.7	1.7
T _g , °C	210	240	200	230	210	200	225	210
ϵ^*	2.8	2.8	2.8	3.3	2.8	2.8	2.8	2.8
$\tan \delta^*$ ($\times 10^{-4}$)	30	32	28	78	30	32	18	20

* 由固化的纯树脂测量。

实施例8

将325.9g α, α' —双(N—4—马来亚氨基苯基)—间—二异丙苯装入1升的烧瓶中，并将烧瓶浸入160°C的油浴使装入物熔融。在搅拌下逐渐地将74.1g α, α' —双(4—氨基苯基)—对—二异丙苯加入烧瓶中，添加时间约为1分钟。双马来酰

亚胺与二胺的摩尔比为3.0。继续连续地将混合物搅拌一小时，然后将反应混合物移至一个盘中，自然冷却至室温，接着，磨碎得到的固体材料，得到预聚物。通过将1重量份 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、233重量份熔凝硅石、1重量份巴西棕榈蜡和2重量份2-甲基咪唑与100重量份预聚物混合；并用两个辊炼机在120℃将混合物熔融捏合5分钟，由此制得密封材料。

测定物理性能的试样是用该密封材料通过压铸（190℃，20 Kg/cm²，5分钟），随后在190℃后固化10小时来制备的。测定结果列于表2中。

比较例2

用与实施例8相同的方法制备预聚物，所不同的是使用了N,N'-4,4'-双马来亚氨基苯基甲烷和二氨基二苯基甲烷。密封材料是由该预聚物、用与实施例8相同的组合物制备的，所不同的是，使用了1重量份2-甲基咪唑。试样是用该密封材料在与实施例8相同的条件下模塑的。后固化后，测定试样的物理性能。结果列于表2中。

表 2

	实施例 8	比较例 2
挠曲强度, 21 °C (Kg/mm ²)	1 2	1 3
挠曲弹性模量, 21 °C (Kg/mm ²)	1 4 0 0	1 6 0 0
体积电阻率 (Ω · cm), 21 °C	1. 3×10 ¹⁶	1. 4×10 ¹⁶
150 °C	4. 5×10 ¹⁴	3. 5×10 ¹⁴
吸水性 (%)	0 . 5 2	0 . 5 8
介电常数 (1 M H z)	3 . 3	3 . 5
tan δ (1 M H z)	1. 2×10 ⁻³	1. 5×10 ⁻³
α' * (ppm/°C)	1 6	1 6
T _g	2 2 0 °C	2 4 0 °C

* 热体积膨胀系数。

本发明酰亚胺预聚物的固化产品具有改进的电性能、耐热性和粘接强度。使用本发明酰亚胺预聚物的组合物是一种用于集成电路片和大规模集成电路外壳的有用的密封组合物。由于能增加铜箔剥离强度和脱层强度, 因此, 由该酰亚胺预聚物制得的浸渍料坯的叠层制品能用作多层印刷电路板。

虽然已描述了一些优选的具体例, 但是, 根据上述的讲授, 还可以进行许多的改进和变化。因此, 应该知道, 只要在附加的权利要求的范围内, 本发明就能实施, 而不是象特定描述的那样。